

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-200353

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

B05D 7/00

B05D 7/24

(21)Application number : 04-032652

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1992

(72)Inventor : ISHIZAKI KENICHI
NISHIO TATSUO**(54) COATING METHOD FOR CEMENT BASE MATERIAL****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a coating method for a cement base material by which excellent durability is given without degrading ornamental property even for long-time outdoor use.

CONSTITUTION: A coating material consisting essentially of the reaction product of fluoroolefin copolymers having hydroxyl or carboxyl groups and a silane compd. or partial condensate is applied directly on the surface of a cement base body or after base coating is applied. The silane compd. or condensate has $R_1xSi(OR_2)_{4-x}$ [wherein R_1 is a non-hydrolytic group or hydrogen atom, R_2 is an alkyl group, aryl group, alkenyl group, or hydrogen atom, and X is an integer 0-2.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200353

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	7/00	D	8720-4D	
	7/24	3 0 2 L	8720-4D	
		Y	8720-4D	

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

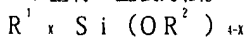
(21)出願番号	特願平4-32652	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成4年(1992)1月23日	(72)発明者	石崎 謙一 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	西尾 竜生 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内

(54)【発明の名称】 セメント系基材の塗装方法

(57)【要約】

【目的】セメント系基材に、長期の屋外使用においても美粧性を損なうことなく、優れた耐久性を付与することが出来る、セメント系基材の塗装方法を提供する。

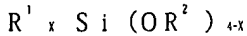
【構成】セメント系基材の表面に、直接あるいは下塗りを介して、水酸基又はカルボキシル基を有するフルオロオレフィン共重合体と下記構造のシラン化合物又は部分縮合物との反応物を主成分とする塗料を塗装する、セメント基材の塗装方法。



〔但し、式中 R^1 は非加水分解性基又は水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、又は水素原子を示し、 X は0～2の整数を示す。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】セメント系基材の表面に、直接あるいは下塗り層を介して、水酸基又はカルボキシル基を有するフルオロオレフィン共重合体と下記構造のシラン化合物又はその部分縮合物との反応物を主成分とする塗料を塗装することを特徴とするセメント系基材の塗装方法。



〔但し、式中 R^1 は非加水分解性基又は水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、又は水素原子を示し、 X は0～2の整数を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐久性に優れるセメント基材を得るための、セメント系基材の塗装方法に関する。

【0002】

【従来技術及びその問題点】コンクリート、モルタル、及びスレート等に代表されるセメント系基材は、建築、建材用途に広く使用されている。かかるセメント系基材に耐候性と美粧を付与する目的で、従来その表面にアクリル系塗料が塗装されていたが、長期の耐久性の点では問題を有していた。最近では高耐候性を付与するために、フッ素系塗料が広く使用されており、例えばエポキシ樹脂塗料あるいはフェノール/アルキッド樹脂塗料等の下塗り層を介して、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル等の硬化反応性部位を有する含フッ素系共重合体を主成分とする塗料を使用する塗装仕上げ方法が提案されている（特公昭62-16141号公報）。

【0003】しかしながら、フッ素樹脂の分子構造に起因して、下塗り層との付着性にやや問題があり、長期の耐久性という点においては、なお完全に満足し得るものではない。また、セメントあるいは下塗り層からの水分による品質低下の防止と作業性（ポットライフ）を改良する方法として、一液で硬化剤を含有しない非架橋型含フッ素共重合体を使用する塗装方法も提案されているが（特開平2-52074号公報）、この場合は、塗膜の機械的強度が未だ不満のものであり、やはり長期の使用に耐え得るものではなかった。

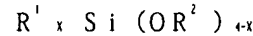
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期の屋外使用においても美粧性を損なうことのない、優れた耐久性を有するセメント系基材を得るために用いられる、セメント系基材の塗装方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するため、鋭意検討した結果、水酸基又はカルボキシル基を有するフルオロオレフィン共重合体とジ、トリ、若しくはテトラアルコキシシラン化合物又はそれら

の部分縮合物との反応により得られる反応物（以下シリコン変成含フッ素樹脂という）が、セメント系基材あるいはセメント系基材上に形成される下塗り塗膜に対して優れた密着性を示し、該反応物を主成分とする塗料を上塗り塗料として用いることにより、耐久性に極めて優れたセメント基材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はセメント系基材の表面に、直接あるいは下塗り層を介して、水酸基又はカルボキシル基を有するフルオロオレフィン共重合体と下記構造のシラン化合物又はその部分縮合物との反応物を主成分とする塗料を塗装することを特徴とするセメント系基材の塗装方法に関するものである。



〔但し、式中 R^1 は非加水分解性基又は水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルケニル基又は水素原子を示し、 X は0～2の整数を示す。〕

【0006】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明においては、前記シリコン変成含フッ素樹脂を主成分とする塗料を上塗り塗料として用いるという技術手段を構成要件とするものである。

【0007】上記シリコン変成含フッ素樹脂の原料であるフルオロオレフィン共重合体は、水酸基又はカルボキシル基を有するものであり、好ましくは1分子中に2個以上の水酸基又はカルボキシル基を有するものである。

【0008】本発明にとり好ましいフルオロオレフィン共重合体としては、構成単量体としてフルオロオレフィンを30～60モル%含有し、その他の成分としてクロトン酸ヒドロキシアルキルとその他のビニル単量体を含むものである。

【0009】フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられるが、重合反応性の点からテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンが好ましく、特にクロロフルオロエチレンが好ましい。また2種類以上のフルオロエチレンを併用しても良い。

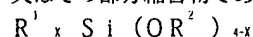
【0010】クロトン酸ヒドロキシアルキルとしては、クロトン酸-2-ヒドロキシエチル、クロトン酸-2-ヒドロキシプロピル、クロトン酸-3-ヒドロキシプロピル、クロトン酸-3-ヒドロキシブチル、クロトン酸-4-ヒドロキシブチル、クロトン酸-5-ヒドロキシペンチル及びクロトン酸-6-ヒドロキシヘキシル等が挙げられ、好ましくはクロトン酸-2-ヒドロキシエチルである。

【0011】その他のビニル単量体としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサテ

イック酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニル類；アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニル酢酸等の不飽和カルボン酸類、あるいはその酸無水物等が好ましいものとして挙げられ、これら以外にもアリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル等のアリル基含有化合物；エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィン類；クロトン酸メチル、クロトン酸ブチル等のクロトン酸アルキル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素化オレフィン類等が使用可能である。

【0012】フルオロオレフィン共重合体を構成する各単量体の量は、フルオロオレフィンが好ましくは30～60モル%、より好ましくは40～60モル%、クロトン酸ヒドロキシアルキルが好ましくは3～30モル%、その他のビニル単量体が好ましくは10～67モル%、より好ましくは10～57モル%である。フルオロオレフィンの量が30モル%未満であると耐候性に劣り、一方60モル%を超えると、有機溶剤に対する溶解性が低下する様になる。またクロトン酸ヒドロキシアルキルは共重合体中にヒドロキシル基を導入し得る単量体であり、その量が3モル%未満であると、添加の効果が乏しく、30モル%を超えると、共重合性が悪く、重合収率が低下し、経済的でない。共重合方法としては溶液重合、懸濁重合、乳化重合又は塊状重合等が挙げられ、ラジカル発生型重合開始剤の存在下で共重合が可能である。

【0013】シリコン変成含フッ素樹脂の他の一つの原料であるシラン化合物は、下記構造式で示される化合物又はその部分縮合物である。



〔但し、式中 R^1 は非加水分解性基又は水素原子を示し、 R^2 はアルキル基、アリール基、アルケニル基、又は水素原子を示し、 x は0～2の整数を示す。〕

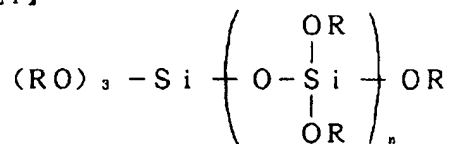
上記構造式における置換基 R^1 である非加水分解性基としてはメチル、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、メシチル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基； γ -クロロプロピル基等のハロアルケニル基； γ -アミノプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基等のアミノアルキル基； γ -グリシドキシプロピル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基等のエポキシアルキル基； γ -メルカプトアルキル基； γ -メタクリロキシプロピル基等のメタクリロアルキル基； γ -ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシアルキル基；等が挙げられる。これらの置換基の中で本発明にとり好ましいものは、炭素数8以下より好ましくは炭素数4以下のアルキル基及びそれに置換基の付加したアミノアルキル基、エポキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、並びにアリール基の一種であるフェニ

ル基、炭素数2～3のアルケニル基である。又、 R^2 のアルキル基、アリール基、アルケニル基に関しても上記と同様であるが、特に好ましいものは、炭素数4以下のアルキル基である。

【0014】それらの化合物の具体例としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。又、これらの部分縮合物とは、前記の様なシラン化合物が脱水縮合し、2量体、3量体等のオリゴマーとなったものであり、一例としては下記のような式で示されるものである。

【0015】

〔化1〕



即ち、シラン化合物中のアルコキシ基等から加水分解反応によりシラノール基とアルコールを生成する反応機構のものであれば、本発明におけるシラン化合物として使用できる。また2種類以上のシラン化合物を併用しても良い。

【0016】シリコン変成含フッ素樹脂は、フルオロオレフィン共重合体とシラン化合物とを、好ましくは酸又は塩基触媒の存在下、0～200℃、好ましくは20～150℃で混合し反応させることにより製造される。フルオロオレフィン共重合体とシラン化合物との併用割合は、目的とするシリコン変成含フッ素樹脂の性能に応じて変化するが、フルオロオレフィン共重合体の水酸基及びカルボキシル基1当量に対し、シラン化合物のOR基（代表的にはアルコキシ基）が2～100当量であることが好ましく、より好ましくは5～70当量である。OR基が2当量より少ない場合には変成が不十分となり、また加水分解後の無機成分の特徴が発現し難い。100当量より多い場合には加水分解時にシラン化合物のホモポリマー化が起こり易く、2層分離する可能性がある。反応に使用することが可能な触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、ギ酸、酢酸等の有機酸、含水酸化アンチモン等の陽イオン無機

イオン交換体、陽イオン交換樹脂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等のアミン類、塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム等の4級アンモニウム塩、テトラブチルチタネート等のチタン系化合物等が挙げられる。フルオロオレフィン共重合体とシラン化合物とを均一に混合させて反応させるためには、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、セロソルブ、セロソルブアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を用いることが好ましい。

【0017】更にシリコン変成含フッ素樹脂を得る際に、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ホウ素等の原子を有する各種有機化合物を添加することは、それにより得られるシリコン変成含フッ素樹脂の耐薬品性、硬化性、硬度等が改良されるため、本発明にとり好ましい方法である。テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、ジルコニウム・テトラキス(アセチルアセトナート)等のジルコニウム化合物は耐薬品性の改善に効果的であり、テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン等のチタン化合物も耐薬品性の改善に効果があり、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジエチルアセトナートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム化合物は硬度、低温硬化性の向上に効果が高い。これらの金属原子を有する各種有機化合物を反応時に添加する際の好ましい量は、一般的にはシラン化合物100重量部に対し、1重量部以上、より好ましくは3重量部以上である。1重量部より少ない場合には特性が発揮されない可能性が高い。上限に関しては特に限定されないが、必要以上の添加は経済的に不利である。

【0018】以上の様な方法にてシリコン変成含フッ素樹脂は得られるが、以下の方法にて反応すると更に好ましいシリコン変成含フッ素樹脂が得られる。まず、フルオロオレフィン共重合体とシラン化合物を有機溶媒中で酸又は塩基触媒の存在下、非水系にて0~200℃、好ましくは20~150℃にて0.5~5時間反応させた後、残存アルコキシ基1当量に対し、0.1~4当量、好ましくは0.2~2当量の水を滴下し、更に0.5~5時間反応を続けることにより優れたシリコン変成含フッ素樹脂が得られる。

【0019】本発明においては、上記シリコン変成含フッ素樹脂の有機溶剤溶液をそのまま塗料として用いることができるが、必要に応じて塗膜の硬化速度を促進させるために、硬化触媒を配合しても良い。硬化触媒としては、シラノール縮合触媒として公知なものが適用可能であり、例えば、ジブチルスズジラウレート、酢酸第一スズ、オクタン酸第一スズ、2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸コバルト等のカルボン酸金属塩；エチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン類；塩酸、硝酸等の鉱酸；酢酸等の有機酸が挙げられる。これらの硬化触媒の使用量はシリコン変成含フッ素樹脂100重

量部当たり、0.001~10重量部、好ましくは0.005~5重量部である。塗料の調整にあたっては、通常塗料に添加される酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー等の顔料；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤；及びヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系等の酸化防止剤等を添加することもできる。これらの添加剤の好ましい量はシリコン変成含フッ素樹脂100重量部当たり、1~10重量部である。

10 【0020】本発明の塗装方法が適用できるセメント系基材としては、コンクリート、モルタル、石綿スレート、ケイ酸カルシウム系材料及び石膏/スラグ系材料等の基材が挙げられる。

【0021】塗装は、スプレー塗装、ローラー塗装、刷毛塗り塗装等の方法により、シリコン変成含フッ素樹脂からなる塗料をセメント系基材の表面に、直接あるいは下塗り層を介して、乾燥塗膜として10~150μ程度の塗膜が得られるように行うことが好ましい。膜厚が10μ未満では十分な耐久性が得られず、また150μを超えると残留溶剤等の問題が発生し、かえって耐久性を損なうことになる。下塗り塗料は、セメント系基材表面の凹凸が大きく、その間隙を埋める必要がある場合、あるいはセメント系基材からのアルカリ溶出の防止が必要な場合等に使用するのが好ましい。下塗り塗料としては、エポキシ樹脂、ウレタン化エポキシ樹脂、フェノール/アルキッド樹脂、アクリル/ウレタン樹脂、エチレン/酢酸ビニル共重合体、アクリルラッカー、アクリルエマルジョン、シリコンエマルジョン、合成ゴム等を主成分とするものが好ましい。

30 【0022】

【作用】本発明で用いられるシリコン変成含フッ素樹脂は、フルオロオレフィン共重合体中に無機成分が分子レベルで導入されたものであり、本変成樹脂中に存在するシラノール基によりセメント基板または下塗り塗料との密着性が向上し、従来のフッ素樹脂塗料の塗装では得られなかった高度の耐久性を備えたセメント系基材が容易に得られると推測される。

【0023】

40 【実施例】以下に実施例を示すことにより、本発明を更に具体的に説明する。

a) シリコン変成含フッ素樹脂の合成

クロロトリフルオロエチレン/クロトン酸-2-ヒドロキシエチル/エチルビニルエーテル/ピバリン酸ビニルの各単量体単位の割合が50/15/20/15モル%で、水酸基価が50mg KOH/gで、またフッ素含有量が23重量%であるフルオロオレフィン共重合体の50%キシレン溶液100部に、イソプロパノール67部、p-トルエンスルホン酸0.1重量部を加え、更にテトラメトキシシラン部分縮合物(多摩化学工業(株)製、商品名メチルシリケート51)10部、フェニルト

リメトキシシラン3.0部を滴下し、70℃に昇温し、そのまま3時間反応させた。続いて純水3.0部をイソプロパノール2.0部で希釈したものを徐々に滴下し、そのまま70℃にて6時間反応させ、淡黄色透明のシリコン変性含フッ素樹脂を得た。

*

シリコン変成含フッ素樹脂溶液	100 g
CR-50 (石原産業 (株) 製酸化チタン)	14 g
2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン	0.8 g
ジブチルスズジラウレート	0.2 g

【0025】c) 上記塗料を塗布するセメント系基材厚さ6mmのスレート板、コンクリート板、石膏スラグ板の表面に、前記シリコン変成含フッ素樹脂を主成分とする硬化性塗料をスプレー塗装法により、それぞれ乾燥塗膜が60μになるように塗布し、120℃で20分間加熱硬化させた後、下記に示す塗膜性能試験を行った。いずれの試験体においても、冷熱サイクル試験及び促進耐久性試験後の塗膜状態には異常は認められず、表面の光沢保持率(光沢計で60度鏡面反射率を測定し、光沢保持率を算出)は、いずれも90%以上であった。

【0026】①冷熱サイクル試験(JIS A 6910による)；20℃水中浸漬(18時間)、-20℃低

*【0024】b) 塗料の調整

a) で合成したシリコン変成含フッ素樹脂溶液を使用し、下記に示す割合で各成分を混合し、硬化性塗料を得た。

10 温放置(3時間)、50℃高温放置(3時間)を1サイクルとして、50サイクル後の塗膜表面状態を評価する。

②促進耐候性試験(JIS A 1415に準拠)；サンシャインウェザーメーター(ブラックパネル温度63℃、湿度50%RH、水スプレー12分/1時間)で4000時間後の塗膜表面状態を評価する。

【0027】

【発明の効果】本発明の塗装方法によれば、従来のフッ素樹脂塗料の塗装では得られなかった高度の耐久性を備えた、建築、建材用途に適したセメント系基材が容易に得られる。